

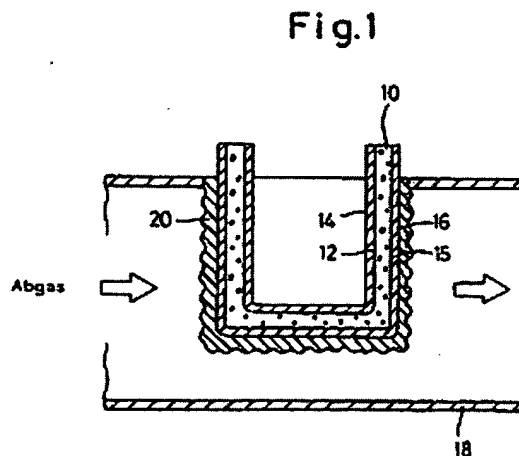
**Oxygen sensor - having hollow tubular element, two surfaces, two electrodes and voltage measuring circuit**

**Patent number:** DE3938056  
**Publication date:** 1990-05-23  
**Inventor:**  
**Applicant:** MITSUBISHI MOTORS CORP (JP)  
**Classification:**  
- **international:** B01J23/74; F02D41/14; G01N27/417  
- **european:** G01N27/56B; G01N27/56B5B  
**Application number:** DE19893938056 19891116  
**Priority number(s):** JP1989006689U 19890609; JP19880149761U 19881118

Report a data error here

**Abstract of DE3938056**

An oxygen sensor to determine the oxygen concentration in a CO containing gas, comprising an element (10) consisting of an oxygen-ion conducting solid electrolyte having a first surface (12) which is subjected to a reference gas having a constant oxygen concentration as well as a second surface (15) which during operation is subjected to a gas to be determined. Further comprising an electrode arrangement (14,16) receiving an EMF which is generated between the first (12)- and second (15) surfaces due to a difference in oxygen concentration between the gas and the reference gas. The first (14) electrode and the second electrode (15) are arranged on surfaces (12 and 15). The oxygen sensor further has a catalyst arrangement (20,30) to effect a watergas reaction in the gas containing carbon-monoxide supplied to the second electrode (16). **USE/ADVANTAGE -** The oxygen sensor can be employed to determine the oxygen concentration in exhaust gases of motor vehicles, boilers, furnaces etc. The improved arrangement has an electrode which responds faster to changes in the oxygen concentration.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**  
①① **DE 3938056 A1**

⑤① Int. Cl. 5:  
**G01N 27/417**

F 02 D 41/14  
B 01 J 23/74

②① Aktenzeichen: P 39 38 056.4  
②② Anmeldetag: 16. 11. 89  
②③ Offenlegungstag: 23. 5. 90

DE 3938056 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
18.11.88 JP 63-149761 U 09.06.89 JP 1-66689 U  
⑦① Anmelder:  
Mitsubishi Jidosya Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP  
⑦④ Vertreter:  
Raible, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7000 Stuttgart

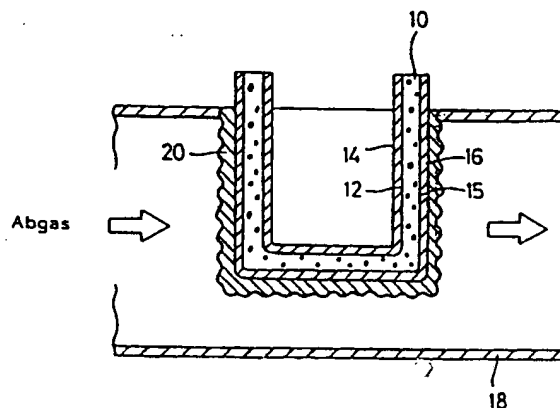
⑦② Erfinder:  
Tanaka, Hiroshi, Dipl.-Chem., Aichi, JP; Tanaka,  
Masashi, Dipl.-Chem., Takatsuki, Osaka, JP;  
Yamauchi, Shigekazu, Dipl.-Chem., Nagaokakyo,  
Kyogo, JP; Fukunaga, Masaru, Dipl.-Chem., Kyoto,  
JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Sauerstofffühler

Ein Sauerstofffühler weist ein hohles, rohrartiges Element (10) auf, das aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten hergestellt ist. Die Innenseite des Elements (10) wird der Atmosphäre ausgesetzt, und die Außenseite (15) wird einem Auspuffgas ausgesetzt, dessen Sauerstoffkonzentration erfaßt werden soll. Eine erste Elektrode (14) ist auf der Innenseite (12) und eine zweite Elektrode (16) ist auf der Außenseite (15) des Elements (10) angeordnet. Die zweite Elektrode (16) ist mit einer Beschichtung (20) versehen, welche einen Katalysator zum Bewirken und Fördern einer Wassergasreaktion des im Auspuffgas enthaltenen, der zweiten Elektrode (16) zugeführten Kohlenmonoxids enthält. Alternativ wird eine große Zahl von den Katalysator enthaltenden Pellets in einen Raum (28) zwischen dem rohrartigen Element (10) und einem dieses umgebenden, durchlässigen Schutzrohr (24) gefüllt.

Fig.1



DE 3938056 A1

Die Erfindung betrifft einen Sauerstofffühler zur Erfassung der im Auspuffgas eines Kraftfahrzeugs enthaltenen Sauerstoffkonzentration, um beispielsweise die Luftzahl eines dem Verbrennungsmotor dieses Fahrzeugs zugeführten Kraftstoffgemischs zu regeln. Ein solcher Fühler wird auch als Lambdasonde bezeichnet.

Sauerstofffühler werden zur Regelung der Luftzahl von Kraftfahrzeugen, der sogenannten Lambdaregelung, verwendet. Sauerstofffühler dieser Art weisen ein Element auf, das aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten hergestellt ist, und eine erste, einem Referenzgas mit konstanter Sauerstoffkonzentration, normalerweise der Atmosphäre, ausgesetzte Oberfläche sowie eine zweite, meßgasseitige Oberfläche aufweist, welche letztere einem Gas ausgesetzt ist, dessen Sauerstoffkonzentration erfaßt werden soll, also dem Auspuffgas eines Kraftfahrzeugs. Auf der ersten und der zweiten Oberfläche sind eine erste und eine zweite gasdurchlässige poröse Elektrode vorgesehen. Der Sauerstofffühler bildet also eine sogenannte (Sauerstoff-) Konzentrationszelle.

Wenn beim Betrieb des Sauerstofffühlers die Sauerstoffkonzentration im Auspuffgas, also der Partialdruck des Sauerstoffs, praktisch zu Null wird, d. h. wenn die Luftzahl eines dem Fahrzeugmotor zugeführten Kraftstoff-Luft-Gemischs kleiner als das stöchiometrische Verhältnis wird und die Mischung fett wird, wird zwischen der ersten und der zweiten Elektrode des Sauerstofffühlers eine große EMK, also eine große Spannung, erzeugt. Folglich kann man durch Erfassen der Spannung zwischen der ersten und der zweiten Elektrode bestimmen, ob die Luftzahl gleich dem stöchiometrischen Verhältnis ist, nämlich ob das Gemisch fett oder mager ist. Man kann also die Luftzahl auf dem stöchiometrischen Verhältnis halten, indem man — entsprechend einem Spannungssignal vom Sauerstofffühler — die Kraftstoffmenge regelt, welche dem Motor von einer Kraftstoffzufuhrvorrichtung zugeführt wird.

Ist die Luftzahl gleich dem stöchiometrischen Verhältnis, so ist nicht nur die Menge an Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen (HC), sondern auch die Menge der im Auspuffgas enthaltenen Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) niedrig, was wegen der Abgasproblematik sehr wichtig ist, um die Abgasemissionen des Fahrzeugs so niedrig wie möglich zu halten.

Sauerstofffühler der eben beschriebenen bekannten Bauweise sprechen im allgemeinen schlecht auf Änderungen der Sauerstoffkonzentration an, besonders dann, wenn sich die Luftzahl eines Gemischs von Fett (niedrige Luftzahl) nach mager (höhere Luftzahl) ändert, z. B. nach einem Beschleunigungsvorgang oder nach Vollastbetrieb. In einem solchen Fall kann eine Änderung der Luftzahl nach mager nicht schnell erfaßt werden. Dies deshalb, weil, wenn das Gemisch fett wird, die Menge an Kohlenmonoxid im Auspuffgas zunimmt. Dabei nimmt auch die Menge an Kohlenmonoxid zu, welches in die meßgasseitige Elektrode absorbiert wird, die dem Auspuffgas ausgesetzt ist, wodurch diese meßgasseitige Elektrode mit Kohlenmonoxid vergiftet wird. Ist die Elektrode vergiftet, so können Sauerstoffmoleküle, selbst wenn sie im Auspuffgas enthalten sind, die meßgasseitige Elektrode nicht schnell genug erreichen. Ändert sich nun die Luftzahl des Gemischs nach mager, so kann der Sauerstofffühler zeitweise eine solche Änderung nicht erfassen, also ihr nicht schnell genug folgen.

Tritt nun bei einem solchen Vorgang eine Verzögerung bei der Erfassung der Sauerstoffkonzentration im Auspuffgas durch den Sauerstofffühler auf, so stellt die Lambdaregelung fälschlicherweise die Menge des dem Verbrennungsmotor zugeführten Kraftstoffs so ein, daß die Luftzahl des Gemischs weiter in Richtung mager verschoben wird. Infolgedessen sind sehr viele Sauerstoffmoleküle im Auspuffgas enthalten, und dessen Temperatur steigt an, wodurch eine sogenannte Mager Spitze auftritt und die Menge der Stickoxide im Auspuffgas zunimmt.

2

Deshalb ist es eine Aufgabe der Erfindung, Sauerstofffühler dieser Art zu verbessern.

Nach der Erfindung wird diese Aufgabe gelöst durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Maßnahmen. Man erhält so einen Sauerstofffühler, bei dem im Meßgas enthaltene Sauerstoffmoleküle zuverlässig einer meßgasseitigen Elektrode zugeführt werden und der folglich schneller auf Änderungen der Sauerstoffkonzentration des Meßgases anspricht. Ein solcher Sauerstofffühler eignet sich besonders gut zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration des Abgases vom Verbrennungsmotor eines Kraftfahrzeugs und zum Regeln der Luftzahl eines diesem Motor zugeführten Kraftstoff-Luft-Gemischs. Ist nämlich in dem zur zweiten Elektrode gelangenden Meßgas Kohlenmonoxid enthalten, so wird es durch die Katalysatoranordnung der Wassergasreaktion unterworfen, und es wird Kohlendioxid gebildet. Folglich kann die Bildung eines Kohlenmonoxidfilms auf der zweiten Elektrode (infolge Absorption von Kohlenmonoxid) vermieden werden. Sauerstoffmoleküle im Meßgas können deshalb unbehindert zur zweiten Elektrode gelangen, so daß das Ansprechen des Sauerstofffühlers auf Änderungen der Sauerstoffkonzentration des Meßgases verbessert werden kann.

Wird der erfindungsgemäße Sauerstofffühler zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration im Auspuffgas eines Kraftfahrzeugs verwendet, so kann der Fühler rasch eine Änderung der Luftzahl eines dem Motor des Fahrzeugs zugeführten Kraftstoff-Luft-Gemischs erfassen, selbst wenn die Änderung von fett nach mager erfolgt. Deshalb kann die oben erwähnte Mager Spitze vermieden werden, und die Menge von Stickoxiden im Abgas kann reduziert werden.

Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung mit einfachem Aufbau ist im Patentanspruch 2 angegeben.

Eine andere, sehr vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung ist Gegenstand des Patentanspruchs 5. Dabei enthalten die Pellets eine Substanz mit Katalysatorwirkung, welche die Wassergasreaktion fördert.

Weitere Einzelheiten und vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den im folgenden beschriebenen und in der Zeichnung dargestellten, in keiner Weise als Einschränkung der Erfindung zu verstehenden Ausführungsbeispielen, sowie aus den übrigen Unteransprüchen. Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung in Form eines Längsschnitts durch einen Sauerstofffühler nach einer ersten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 2 ein Schaubild, welches die Beziehung zwischen zwei Größen zeigt, nämlich a) der Menge des Katalysators, der in der in Fig. 1 dargestellten Beschichtung einer zweiten Elektrode enthalten ist, und b) der Ansprechzeit des Sauerstofffühlers,

Fig. 3 eine schematische Darstellung in Form eines Längsschnitts durch einen Sauerstofffühler nach einer zweiten Ausführungsform der Erfindung,

Fig. 4 ein Schaubild, welches die Beziehung zwischen

der Menge eines in den Pellets gemäß Fig. 3 enthaltenen Katalysators und der Ansprechzeit des Sauerstofffühlers zeigt, und

Fig. 5 ein Schaubild, welches die Beziehung zwischen der Wassermenge in einem Meßgas und der Ansprechzeit des Sauerstofffühlers zeigt, wenn das Meßgas das Abgas eines Kraftfahrzeugs ist.

Der in Fig. 1 dargestellte Sauerstofffühler wird verwendet zur Erfassung des Sauerstoffgehalts im Abgas eines Kraftfahrzeugs und weist ein hohles, topf- oder rohrartiges Element 10 auf, das am unteren Ende geschlossen und am oberen Ende offen ist, vgl. Fig. 1. Es ist hergestellt aus einem sauerstoffionleitenden Festelektrolyten, z. B. aus mit Yttriumoxid stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ).

Das Element 10 hat eine innere Oberfläche 12, welche mit einer ersten Elektrode 14 versehen ist, und es hat eine äußere Oberfläche 15, welche mit einer zweiten Elektrode 16 versehen ist. Die Elektroden 14, 16 haben jeweils die Form einer Schicht, welche im wesentlichen die gesamte Fläche der betreffenden Oberfläche 12 bzw. 15 bedeckt und aus porösem Platin (Pt) hergestellt ist, damit sie gasdurchlässig ist.

Die erste Elektrode 14 und die zweite Elektrode 16 sind an eine (nicht dargestellte) Spannungsmeßschaltung angeschlossen, welche die Spannung zwischen der ersten Elektrode 14 und der zweiten Elektrode 16 erfaßt, also eine EMK, welche der Sauerstoffkonzentration im Abgas (Auspuffgas) entspricht. Ein Spannungssignal von der Spannungsmeßschaltung wird (ebenfalls nicht dargestellt) dem Steuergerät einer Kraftstoffzufuhrvorrichtung zugeführt, welche ihrerseits dem Verbrennungsmotor eines Kraftfahrzeugs Kraftstoff zuflößt; je nach der Größe dieses Spannungssignals regelt dieses Steuergerät die Menge des zugemessenen Kraftstoffs, also die Luftzahl des diesem Verbrennungsmotor zugeführten Kraftstoff-Luft-Gemischs, vgl. z. B. die DE-A 38 07 907.

Der Sauerstofffühler ist wie in Fig. 1 dargestellt, in der Mitte eines vom Motor kommenden Abgasrohres 18 angeordnet, wobei seine Innenseite mit der Außenluft verbunden ist. Auf diese Weise wird eine der Sauerstoffkonzentration im Abgas entsprechende EMK zwischen der ersten Elektrode 14 und der zweiten Elektrode 16 erzeugt, wie bereits erläutert. Der Sauerstofffühler ist so im Abgasrohr 18 befestigt, daß sein geschlossenes Ende in das Abgasrohr 18 hineinragt, während sein offenes Ende aus dem Abgasrohr 18 herausragt.

Beim erfindungsgemäßen Sauerstofffühler ist dafür Sorge getragen, daß Kohlenmonoxid, welches im Abgas enthalten ist, an der Absorption an der Oberfläche der zweiten Elektrode 16 gehindert wird. Ehe die hierfür verwendeten Mittel erklärt werden, soll eines der von den Erfindern durchgeführten Experimente beschrieben werden.

Bei diesem Experiment wurde die Ansprechzeit eines Sauerstofffühlers gemessen. Dieser diente zum Erfassen der Sauerstoffkonzentration in einem Abgas, dessen Wassergehalt in verschiedenen Schritten verändert wurde. Dabei wurde jeweils die Zeit gemessen, bis der Sauerstofffühler auf eine Änderung der Luftzahl von fett nach mager anspricht, und es wurde die Zeit variiert, während deren der fette Zustand des Gemischs aufrechterhalten wurde, also die Verweildauer. Fig. 5 zeigt das Ergebnis dieses Experiments. Auf der Abszisse ist die Verweildauer aufgetragen, auf der Ordinate die Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers.

In Fig. 5 zeigt die Kurve W0 den Fall eines Abgases

mit 0% Wasser; die Kurve W7 zeigt den Fall eines Abgases mit etwa 7% Wasser, und die Kurve W15 zeigt den Fall eines Abgases mit etwa 15% Wasser.

Aus Fig. 5 geht klar hervor, daß mit zunehmendem Wassergehalt des Abgases die Ansprechzeit  $T_r$  abnimmt, und zwar unabhängig davon, wie lange der Zustand mit dem fetten Gemisch aufrechterhalten wurde.

Der Grund hierfür wird darin vermutet, daß wenn Wasser im Abgas enthalten ist, eine Wassergasreaktion gemäß der nachfolgenden Reaktionsgleichung (1) in der Nähe der Oberfläche der meßgasseitigen Elektrode, also der zweiten Elektrode 16, abläuft.



Läuft eine solche Wassergasreaktion ab, so wird die Menge an Kohlenmonoxid, welches die Oberfläche der zweiten Elektrode 16 erreicht oder dort absorbiert wird, verringert, wodurch die Bildung eines Kohlenmonoxidfilms auf der Oberfläche der zweiten Elektrode 16 vermieden wird.

Infolgedessen können Sauerstoffmoleküle im Abgas die Oberfläche der zweiten Elektrode unbehindert erreichen, und folglich kann die Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers verkürzt werden.

Aus diesem Grunde ist der Sauerstofffühler nach der Erfindung mit einer Beschichtung 20 versehen, die auf derjenigen Oberfläche der zweiten Elektrode 16 ausgebildet ist, welche dem Abgas ausgesetzt ist, um so zu verhindern, daß im Abgas befindliches Kohlenmonoxid an dieser Oberfläche der zweiten Elektrode 16 absorbiert wird. Die Beschichtung 20 ist für das Abgas durchlässig und enthält einen Stoff, der katalytisch wirkt, um die Wassergasreaktion nach der Gleichung (1) zu fördern.

Von den Katalysatoren, die eine solche katalytische Wirkung haben, sind diejenigen, welche Eisen(III)-Oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) als Hauptkomponente haben, und zu denen z. B. ein oder zwei Arten von Aktivatoren zugesetzt worden sind, nützlich. Die Aktivatoren, die zugesetzt werden können, können z. B. Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und Kaliumkarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sein, oder andere geeignete Stoffe. Es ist bekannt, daß diese Aktivatoren beide die katalytische Wirkung von Eisen(III)-Oxid aktivieren. Gibt man diese beiden Aktivatoren zum Eisen(III)-Oxid zu, so kann die katalytische Wirkung von Eisen(III)-Oxid durch eine synergistische Wirkung weiter gesteigert und aktiviert werden. Als Aktivatoren sind Metalloxide einschließlich Kobalt (Co), Nickel (Ni), Kupfer (Cu) oder Blei (Pb) nützlich, aber diese Metalloxide vereinigen sich mit dem Schwefel (S) im Abgas, bilden eine toxische Substanz, und müssen deshalb mit Sorgfalt und Vorsicht verwendet werden.

Die Beschichtung 20 auf der Oberfläche der zweiten Elektrode 16 kann z. B. hergestellt werden, indem man ein Pulver des Katalysators und der Aktivatoren zu einem Pulver von heißesten anorganischen Stoffen wie Spinell, Silizium(IV)-Oxid, Aluminiumoxid etc. hinzufügt, mit dieser Mischung eine Masse herstellt, diese Masse auf die Oberfläche der zweiten Elektrode 16 aufbringt, und danach die Anordnung im Ofen trocknet.

Fig. 2 zeigt die Beziehung zwischen der in der Beschichtung 20 des Sauerstofffühlers enthaltenen Eisenmenge und der Ansprechzeit  $T_r$  des Fühlers. Die Eisenmenge wurde rechnerisch aus der für die Beschichtung 20 verwendeten Menge an Eisen(III)-Oxid ermittelt. Wie Fig. 2 klar zeigt, ist die Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers kürzer, wenn der Eisengehalt der Beschich-

tung 20 in den Bereich von zwei bis 14 Gewichts-% fällt. Anders gesagt, kann die Wassergasreaktion am meisten gefördert werden, wenn der Eisengehalt in diesem Bereich liegt.

Die Beschichtung 20 ist ferner mit einer Schutzschicht versehen, die aber in Fig. 1 nicht dargestellt ist. Die Schutzschicht wird hergestellt aus einem porösen keramischen Material wie Spinell, Aluminiumoxid, etc.

#### Arbeitsweise des Sauerstofffühlers nach Fig. 1

Während der Beschleunigung, oder bei Betrieb des Verbrennungsmotors mit hoher Last, wird die Luftzahl eines dem Verbrennungsmotor zugeführten Gemischs in Richtung nach fett geändert, und die Menge an Abgas (Auspuffgas) nimmt entsprechend zu. In diesem Fall ist eine große Menge von Kohlenmonoxid im Abgas enthalten und könnte — durch die Schutzschicht und durch die Beschichtung 20 hindurch — an der Oberfläche der zweiten Elektrode 16 absorbiert werden. Da aber die Beschichtung 20 einen Katalysator enthält, der die Wassergasreaktion fördert, wie das oben erläutert wurde, wird Kohlenmonoxid, das von der zweiten Elektrode 16 angezogen wird, durch die Wassergasreaktion nach obiger Gleichung (1) in  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Infolgedessen kann die Menge an Kohlenmonoxid, die an der Oberfläche der zweiten Elektrode 16 absorbiert wird, reduziert werden, und die Bildung eines Films, der den Durchtritt von Sauerstoffmolekülen behindert, kann unterdrückt werden.

Wenn sich also die Luftzahl des Gemischs einmal in Richtung fett und dann in Richtung mager ändert, kann solch eine Änderung in Richtung mager sofort vom Sauerstofffühler erfaßt werden. Wenn sich nämlich die Luftzahl des Gemischs von fett nach mager ändert, wird die Bildung eines Kohlenmonoxidfilms unterdrückt, so daß Sauerstoffmoleküle im Abgas leicht die Oberfläche der zweiten Elektrode 16 erreichen können und die Sauerstoffkonzentration des Abgases genau erfaßt werden kann.

Da eine Änderung der Luftzahl des Gemischs von fett nach mager schnell erfaßt werden kann, wie vorstehend erläutert, ist es möglich, die Situation zu vermeiden, daß infolge einer auf falschen Fühlerdaten beruhenden Arbeitsweise der Kraftstoffzufuhrvorrichtung dem Motor eine exzessiv kleine Kraftstoffmenge zugeführt wird. Deswegen kann das Auftreten einer Mager Spitze vermieden werden, und die Menge an Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) im Abgas kann reduziert werden.

Die Erfindung ist nicht auf das vorstehend beschriebene erste Ausführungsbeispiel beschränkt, und als Alternative kann z. B. eine zweite Ausführungsform verwendet werden, wie sie in den Fig. 3 und 4 dargestellt ist. Bei dem in Fig. 3 dargestellten Sauerstofffühler werden für gleiche oder gleichwirkende Teile dieselben Bezugszeichen verwendet wie bei Fig. 1, und diese Teile werden nicht nochmals beschrieben. Im folgenden werden nur die Merkmale beschrieben, die von Fig. 1 verschieden sind.

Beim Sauerstofffühler nach Fig. 3 wird anstelle der Beschichtung 20 (bei Fig. 1) eine Schutzschicht 22 auf die Oberfläche der zweiten Elektrode 16 aufgebracht. Ebenso wie beim ersten Ausführungsbeispiel ist diese Schutzschicht 22 aus einem porösen keramischen Material hergestellt, z. B. aus Spinell oder Aluminiumoxid.

Ein Abschnitt des Elements 10, der in das Abgasrohr 18 ragt, ist von einem Schutzrohr 24 umgeben. Letzteres hat etwa die Form eines Topfs oder Bechers, der an

einem Ende geschlossen und am anderen Ende geöffnet ist. Eine Kammer 26 ist gebildet zwischen der Innenseite des Schutzrohrs 24 und der Schutzschicht 22. Eine große Zahl kleiner Löcher 28 ist durch das Schutzrohr 24 auf dessen gesamter Fläche gebohrt. Folglich kann das Abgas durch die kleinen Löcher 28 des Schutzrohrs 24 in die Kammer 26 eindringen und dann durch die Schutzschicht 22 zur zweiten Elektrode 16 gelangen.

Bei der zweiten Ausführungsform ist — statt der Beschichtung 20 der ersten Ausführungsform — eine große Zahl von Pellets 30 in diese Kammer 26 eingefüllt. Die Pellets bestehen aus einem Träger aus Aluminiumoxid etc., dem erwähnten Katalysator, und z. B. den Aktivatoren. Der Partikeldurchmesser der Pellets 30 ist größer als der Durchmesser  $d$  der kleinen Löcher 28. Ist jedoch der Partikeldurchmesser zu groß, so entstehen zwischen den einzelnen Pellets 30 große Hohlräume, wenn diese in die Kammer 26 eingefüllt werden, und deshalb findet kein ausreichender Kontakt zwischen dem die kleinen Löcher 28 des Schutzrohrs 24 durchdringenden Abgas und den Pellets 30 statt, wenn das Abgas diese Pelletschicht durchdringt, so daß die erläuterte Wassergasreaktion nicht zufriedenstellend vor sich geht.

Falls andererseits der Partikeldurchmesser der Pellets 30 zu klein ist, muß auch der Durchmesser  $d$  der kleinen Löcher 28 des Schutzrohrs 24 klein sein, aber die Herstellung solcher kleiner Löcher 28 führt zu einer Erhöhung der Herstellungskosten des Sauerstofffühlers. Unter Berücksichtigung sowohl einer ausreichend intensiven Wassergasreaktion und der Herstellungskosten wird als Durchmesser  $d$  der kleinen Löcher 28 bevorzugt ein Wert von 0,5 bis 2,0 mm gewählt.

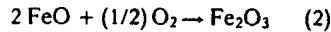
Fig. 4 zeigt die Beziehung zwischen der Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers, dessen Pellets 30 Eisen(III)-Oxid als Katalysator enthalten, und der in der Schicht der Pellets 30 enthaltenen Eisenmenge, welche letztere aus der Menge an Eisen(III)-Oxid errechnet wurde, die in der Schicht von Pellets 30 enthalten ist. Ebenso wie beim Schaubild der Fig. 5 sind die Verweildauer im Zustand eines fetten Gemischs und die Ansprechzeit  $T_r$  auf der Abszisse bzw. der Ordinate der Fig. 4 angegeben. In Fig. 4 zeigt die Kurve  $F_0$  den Fall, daß Pellets verwendet werden, welche 5 g Eisen pro Liter enthalten, und  $F_1$ ,  $F_4$  und  $F_{10}$  zeigen die Kurven für den Fall, daß Pellets verwendet werden, welche 1 g bzw. 4 g bzw. 10 g Eisen pro l enthalten.

Wie aus Fig. 4 hervorgeht, trägt die Anwesenheit von Eisen(III)-Oxid als Katalysator in der Schicht von Pellets 30 zur Reduzierung der Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers bei. Besonders dann, wenn die Menge an Eisen, die berechnet wird aus der Menge von Eisen(III)-Oxid in der Schicht von Pellets, nicht größer als ein vorgegebener Wert ist, vorzugsweise nicht größer als 10 g/l, kann die Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers besonders verkürzt werden. Dies hat seinen Grund darin, daß — wie beim ersten Ausführungsbeispiel erläutert — die Wassergasreaktion auftritt, wenn das Abgas die Schicht von Pellets 30 durchdringt. Deshalb kann die in die zweite Elektrode 16 absorbierte Menge an Kohlenmonoxid, d.h. eine Vergiftung durch Kohlenmonoxid, verringert werden.

Fig. 4 zeigt, daß bei Zunahme der Menge von Eisen(III)-Oxid als Katalysator, d. h. der Menge von in der Schicht von Pellets 30 enthaltenem Eisen, die Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers zunimmt. Dieses Phänomen wird vermutlich durch folgenden Vorgang verursacht:

Wenn der erwähnte Katalysator hergestellt wird, ist

es schwierig, einen Katalysator zu erhalten, der nur aus Eisen (III)-Oxid besteht. In der Praxis enthält ein so hergestellter Katalysator Eisen(III)-Oxid als Hauptkomponente, und eine kleine Menge Eisen (II)-Oxid (FeO). Letzteres verbindet sich mit Sauerstoff im Abgas und bildet Eisen(III)-Oxid, nach folgender Reaktionsgleichung:



Ändert sich also die Luftzahl eines Gemischs von fett nach mager, so wird Sauerstoff im Abgas von der Reaktion nach Gleichung (2) verbraucht, und deshalb kann die Änderung der Luftzahl von fett nach mager nicht rasch erfaßt werden, und die Ansprechzeit  $T_r$  des Sauerstofffühlers wird verlängert. Es ist deshalb notwendig, daß das Kohlenmonoxid im Abgas einer effizienten Wassergasreaktion durch Eisen (III)-Oxid als Katalysator unterzogen wird, und daß die Reaktion nach Gleichung (2) unterdrückt wird. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen sollte die Menge an Eisen, berechnet aus der Menge von Eisen(III)-Oxid in der Pelletschicht, vorzugsweise nicht größer als 10 g/l sein.

Der vorstehend beschriebene Sauerstofffühler nach dem zweiten Ausführungsbeispiel hat Vorteile ähnlich denjenigen des Sauerstofffühlers nach dem ersten Ausführungsbeispiel.

Die Ausführungsbeispiele beziehen sich auf Sauerstofffühler, welche die Sauerstoffkonzentration im Abgas eines Kraftfahrzeugs erfassen, aber ein erfindungsgemäßer Sauerstofffühler kann selbstverständlich ebenso dazu verwendet werden, die Sauerstoffkonzentration im Abgas eines Kessels, Ofens oder dergleichen zu erfassen. Auch sonst sind im Rahmen der Erfindung Abwandlungen und Variationen ohne weiteres möglich.

#### Patentansprüche

1. Sauerstofffühler zur Erfassung des Sauerstoffgehalts in einem Kohlenmonoxid enthaltenden Gas, mit einem aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten hergestellten Element (10), welches eine erste Oberfläche (12) hat, die im Betrieb einem Referenzgas mit konstantem Sauerstoffgehalt ausgesetzt ist, sowie eine zweite Oberfläche (15), welche im Betrieb einem zu erfassenden Gas ausgesetzt ist, mit einer Elektrodenanordnung (14, 16) zum Abgreifen einer EMK, welche zwischen der ersten Oberfläche (12) und der zweiten Oberfläche (15) infolge eines Unterschieds in der Sauerstoffkonzentration zwischen dem erfaßten Gas und dem Referenzgas erzeugt wird, welche Elektrodenanordnung eine auf der ersten Oberfläche (12) angeordnete erste Elektrode (14) und eine auf der zweiten Oberfläche (15) angeordnete zweite Elektrode (16) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstofffühler ferner eine Katalysatoranordnung (20, 30) zum Bewirken und/oder Fördern einer Wassergasreaktion des der zweiten Elektrode (16) zugeführten, in dem erfaßten Gas enthaltenen Kohlenmonoxids aufweist.
2. Sauerstofffühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoranordnung eine auf einer Oberfläche der zweiten Elektrode (16) ausgebildete Beschichtung (20) aufweist, welche einen Katalysator zum Fördern der Wassergasreaktion enthält.

3. Sauerstofffühler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (20) aus einem heißesten anorganischen Werkstoff hergestellt ist, dem Eisen(III)-Oxid als Katalysator zugesetzt ist.

4. Sauerstofffühler nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung (20) Eisen(III)-Oxid in einer solchen Menge enthält, daß die rechnerische Eisenmenge in einen Bereich von zwei bis vierzehn Gewicht-% fällt.

5. Sauerstofffühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoranordnung eine Abdeckung (24) zur äußeren Abdeckung der zweiten Oberfläche (15) des Elements (10) aufweist, welche Abdeckung (24) zusammen mit dem Element (10) einen Raum (26) definiert und eine große Zahl von kleinen Löchern (28) aufweist, durch welche das zu erfassende Gas in diesen Raum (26) eintreten kann, und daß in diesen Raum (26) eine große Zahl von Pellets (30) gefüllt ist, deren Partikeldurchmesser größer ist als der Durchmesser dieser kleinen Löcher (28).

6. Sauerstofffühler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Fühler ferner eine Schutzschicht (22) aufweist, welche zwischen einer Schicht der in den Raum (26) gefüllten Pellets (30) und dem Element (10) angeordnet ist, welche Schutzschicht (22) auf der zweiten Oberfläche (15) des Elements (10) ausgebildet ist, die zweite Elektrode (16) mindestens teilweise bedeckt und aus einem porösen, für das zu erfassende Gas durchlässigen Werkstoff hergestellt ist.

7. Sauerstofffühler nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets (30) aus einem heißesten, anorganischen Werkstoff hergestellt sind, dem Eisen(III)-Oxid als Katalysator zugesetzt ist.

8. Sauerstofffühler nach Anspruch 2 oder Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoranordnung einen Aktivator zur Aktivierung einer Katalysatorwirkung aufweist.

9. Sauerstofffühler nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Chromoxid und/oder Kaliumkarbonat enthält.

10. Sauerstofffühler nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets (30) Eisen(III)-Oxid in einer solchen Menge enthalten, daß die rechnerische Eisenmenge nicht mehr als 10 g/l beträgt.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

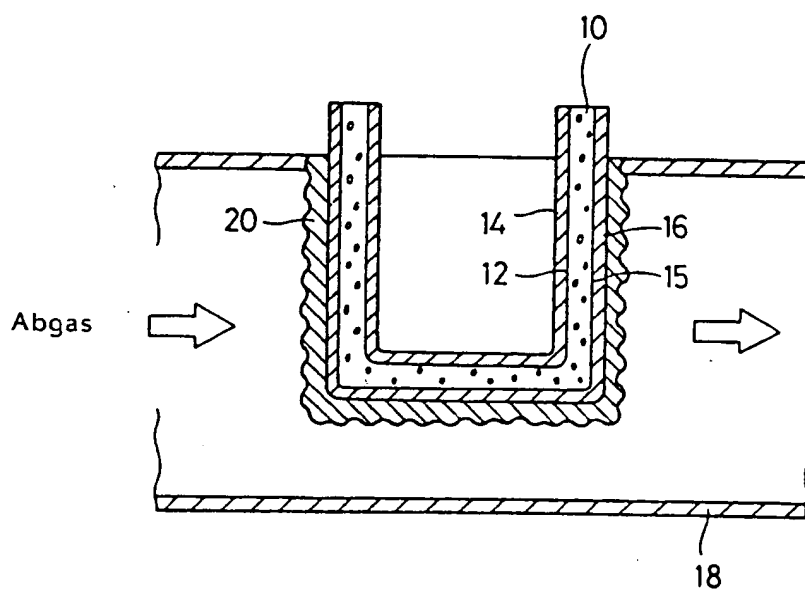


Fig.2

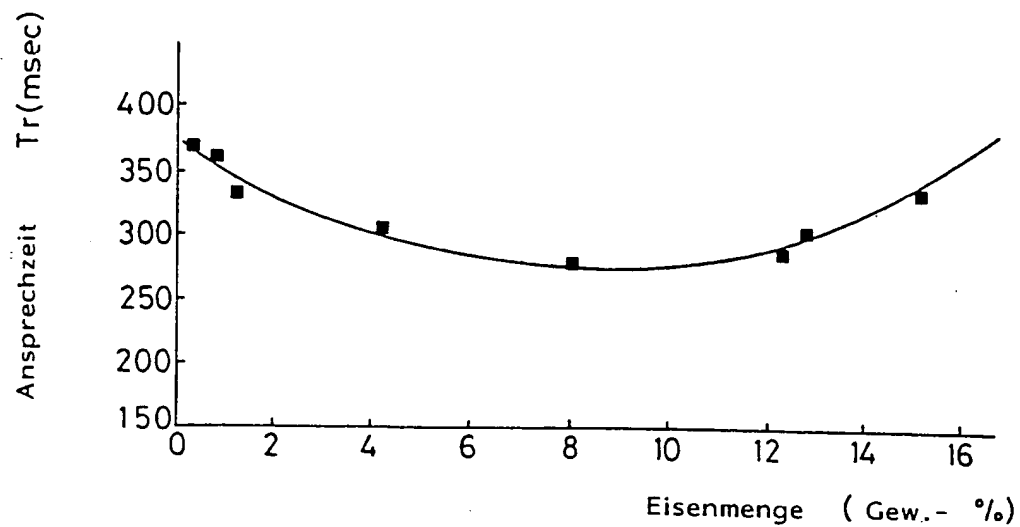


Fig.3

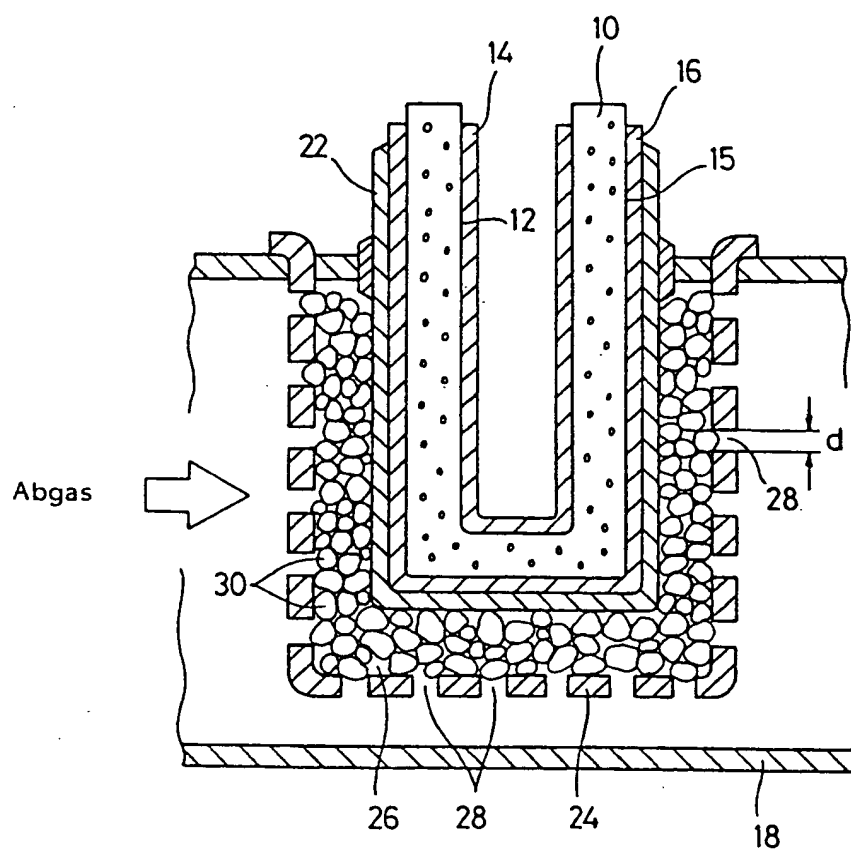




Fig. 4

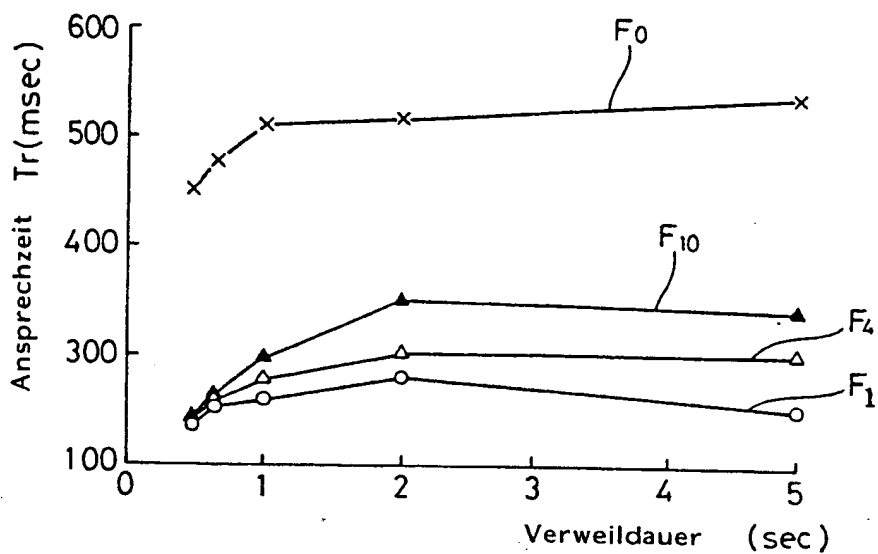


Fig. 5

